Process for the recovery of zinc, copper and cadmium in the leaching of zinc calcine

Patent number:

FI54810B

Publication date:

1978-11-30

Inventor:

RASTAS JUSSI KALEVI; BJOERKQVIST LARS-

GOERAN; GISLER RAIJA-LEENA; LIUKKONEN SIMO

SAKARI

Applicant:

OUTOKUMPU OY (FI)

Classification:

- european:

- international:

C22B15/00; C22B15/00; (IPC1-7): C22B19/22 C22B15/00B2B; C22B15/00L2A4; C22B17/04;

C22B19/22

Application number: FI19770002468 19770818 Priority number(s): FI19770002468 19770818 Also published as:

US4383979 (A1) DE2835113 (A1) F!54810C (C)

Report a data error here

Abstract not available for FI54810B

Abstract of corresponding document: US4383979

Zinc, copper and cadmium are recovered from their ferrites by subjecting the ferrites to a sulfuric acid bearing solution in the presence of potassium, sodium or ammonium ions under atmospheric conditions at 80 DEG -105 DEG C. to precipitate the iron present in the ferrites as jarosite, separating at least a portion of the jarosite-bearing solid material from the solution before recycling the solution to a neutral leach, from which a copper and cadmium bearing solution is recovered and to which acid and calcine are also fed, feeding the solid obtained from the neutral leach to the said ferrite treatment stage classifying the solid obtained from the neutral leach into a finer and coarser fraction, feeding the finer fraction to the ferrite treatment stage, comminuting the coarser fraction by grinding, leaching or milling and recycling the comminuted fraction to the process.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 54810

(45) Patenttl myönnetty 12 03 1979 Patent meddelat

(51) Kv.ik.²/Int.Cl.² C 22 B 19/22

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus Patentaneökning	772468
(22) Hakemispälvä — Ansökningsdag	18.08.77
(23) Alkupāivā — Giltighetedag	18.08.77
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	10.00.11
(44) Nähtäväksipanon ja kuulijulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.11.78
(32)(33)(31) Pyydetty etucikeus —Begärd prioritet	0012110

(71) Outokumpu Oy, Outokumpu, Suomi-Finland(FI); Töölönkatu 4, 00100 Helsinki 10, Suomi-Finland(FI)

C

- (72) Jussi Kalevi Rastas, Liinaharjantie 33, 28610 Pori 61, Lars-Göran Björkqvist, Kustaa Aadolfinkatu 78, 67200 Kokkola 20, Raija-Leena Gisler, Saariniemenkatu 4 A 31, 00530 Helsinki 53, Simo Sakari Liukkonen, Yläkartanontie 18 A 5, 02360 Espoo 36, Suomi-Finland(FI)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Menetelmä sinkin, kuparin ja kadmiumin talteenottamiseksi sinkkipasutteen liuotusprosessissa Förfarande för återvinning av zink,
 koppar och kadmium vid lakning av zinkrostgods

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään sinkin, kuparin ja kadmiumin talteenottamiseksi niiden ferriiteistä siten, että ferriittejä käsitellään atmosfäärisissä olosuhteissa rikkihappopitoisessa liuoksessa kalium-, natrium- tai ammoniumionien läsnäollessa 80-105°C:ssa ferriittien sisältämän raudan saostamiseksi jarosiittina, ainakin osa jarosiittipitoisesta kiintoaineesta erotetaan liuoksesta ennen liuoksen palauttamista neutraaliliuotusvaiheeseen, johon myös syötetään happoa sekä pasutetta ja josta otetaan talteen sinkkiä, kuparia ja kadmiumia sisältävä liuos ja neutraaliliuotusvaiheesta saatu kiintoaine johdetaan mainittuun ferriittien käsittelyvaiheeseen.

Suomalaisista patenttihakemuksista 410/73 ja 760486 tunnetaan sinkkipasutteen liuotusmenetelmä, joka jakaantuu neutraaliliuotukseen ja
ferriittisen kiintoaineen käsittelyvaiheeseen.

Neutraaliliuotuksen tehtävänä on liuottaa pasutteen pääkomponentti, sinkkioksidi (ZnO), mahdollisimman täydellisesti ja tuottaa raakaliuosta, raudatonta sinkkisulfaattiliuosta, jonka pH-arvo on vällilä 4-5.

C 22 B 15/08

Neutraaliliuotuksessa liukenee sinkkioksidin ohella myös pasutteeseen aina muutamien prosenttien määrissä sisältyvä sinkkisulfaatti; sen sijaan pasutteen ferriitit ja pasuttumattomat sulfidit jäävät liukenematta. Neutraaliliuotuksen tuottama raakaliuos sisältää sinkin rinnalla epäpuhtauksiksi katsottavia muita raskasmetalleja (Cu, Cd, Co, Ni, ...), joista liuos on puhdistettava ennen elektrolyysivaihetta, jossa sinkki saostetaan elektrolyyttisesti katodille.

Pasutteen neutraaliliuotuksessa jäljelle jäänyt ferriittinen kiintoaine ohjataan suomalaisen patenttihakemuksen 410/73 mukaan käsittelyvaiheeseensa, johon syötetään ferriittiin nähden sopiva määrä elektrolysin paluuhappoa, rikkihappoa sekä jotakin sopivaa ammonium-, natrium- tai kaliumyhdistettä, jona useimmiten käytetään niiden sulfaatteja. Ferriittien käsittelyvaiheessa siirtyvät ferriittien ei-rautametallit (Zn, Cu, Cd) liuokseen sulfaatteina ja rauta liuoksen kautta samassa vaiheessa muodostuvaan jarosiittiin. Käsittelyaika ja reaktio-olosuhteet valitaan sellaisiksi, että vaiheen lopussa kiintoaine on käytännöllisesti katsoen ferriittivapaa ja liuoksen rautapitoisuus on niin matala, että se voidaan palauttaa suoraan neutraaliliuotukseen.

Ferriittien käsittelyvaiheessa tapahtuu kokonaisreaktio

(1)
$$3 \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 6 \text{ H}_2\text{SO}_4(aq) + \text{A}_2\text{SO}_4(aq) \longrightarrow$$

$$2 \text{ A/Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{6-} 7(s) + 3 \text{ ZnSO}_4(aq)$$
(A = NH₄, Na, K),
joka koostuu osareaktioista

(2)
$$3 \text{ ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(s) + 12 \text{ H}_2\text{SO}_4(aq) \longrightarrow$$

$$3 \text{ ZnSO}_4(aq) + 3 \text{ Fe}_2(\text{SO}_4)_3(aq) + 12 \text{ H}_2\text{O}(aq)$$
ja

(3)
$$3 \operatorname{Fe}_{2}(SO_{4})_{3}(aq) + A_{2}SO_{4}(aq) + 12 \operatorname{H}_{2}O(aq)$$
 $=$ $2 \operatorname{A/Fe}_{3}(SO_{4})_{2}(OH)_{6-}7(s) + 6 \operatorname{H}_{2}SO_{4}(aq)$.

Reaktio-olosuhteita valittaessa pyritään siihen, että reaktiot (2) ja (3) etenevät samassa vaiheessa mahdollisimman pitkälle eli ferriitit liukenevat käytännöllisesti katsoen täydellisesti ja tätä kautta liuokseen joutunut rauta saostuu lähes täydellisesti jaro-

siittina, jolloin raudan saostuksessa syntyvä rikkihappo kuluu välittömästi ferriittien liuottamiseen. Tähän suoritustapaan antaa ohjeen suomalainen patenttihakemus 410/73.

Reaktion (2) nopeus riippuu tutkimustemme mukaan reaktioseoksen ferriittikonsentraatiosta, ferriittien raekokojakautumasta sekä liuoksen rikkihappokonsentraatiosta ja lämpötilasta. Yleisesti voidaan esittää reaktion (2) nopeus $r_{(2)}$ muodossa

$$(4)$$
 $r_{(2)} = d/Fe_7(2)/dt = f_{(2)}(T, /H_2SO_4_7, /ZnFe_2O_4_7, s_i, f_i),$ jossa

T = lämpötila

t = aika

 $\sqrt{2}$ = konsentraatio

i = raeluokkaa kuvaava indeksi

S_i = raeluokan i ominaispinta-ala

f; = raeluokan i massaosuus.

Kunkin raeluokan liukenemisnopeus noudattaa kaavaa

(5)
$$dx_{i}/dt = k(/\overline{H}_{2}so_{4}-7, T \cdot s_{io} \cdot (1-x_{i})^{2/3}$$

jossa

x; = raeluokan i liukenemisaste

k = reaktionopeuskerroin

S_{io} = raeluokan i ominaispinta-ala hetkellä t=0.

Yhtälöstä (5) saadaan

(6)
$$x_1 = 1 - (1 - K_1 - t)^3$$

jossa

(7)
$$K_i = 1/3/S_{io} \cdot k(/\overline{H}_2SO_4/7, T)$$
.

Ottamalla huomioon ferriittien raekokoluokat ja niiden liukenemisasteet, saadaan koko ferriittisen materiaalin keskimääräiselle liukenemisasteelle x lauseke

(8)
$$x = i^{\sum f_{io}} \cdot x_i = i^{\sum f_{io}} \cdot (1 - x_i \cdot t)^3$$

jossa f_{io} on raeluokan i massaosuus hetkellä t=0.

Reaktion (3) nopeus puolestaan riippuu tutkimustemme mukaan liuoksen rauta(III)-rikkihappo- ja A-konsentraatiosta, reaktioseoksen jarosiittikonsentraatiosta ($\overline{\text{AJ}}$) ja lämpötilasta eli se voidaan kirjoittaa muodollisesti asuun

(9)
$$r_{(3)} = -d / (3)$$

Ferriittien käsittelyvaiheessa reaktion (3) nopeutta $r_{(3)}$ voidaan laajojen kokeellisten havaintojemme mukaan estimoida suhteellisen hyvin funktiolla

(10)
$$r_{(3)} = -d/\overline{F}e/(3)/dt = k(T)/\overline{F}e/\alpha/\overline{H}_2SO_4/\beta/\overline{AJ}/\gamma/AJ/\delta$$
, jossa eksponentit α , β , γ ja δ ovat vakioita ja reaktionopeuskerroin k riippuu lämpötilasta.

Kuten suomalaisessa patenttihakemuksessa 760486 on osoitettu, on ollut yllättävää, että reaktio (3) eli raudan (III) saostumisnopeus riippuu laajalla konsentraatioalueella reaktioseoksen jarosiittikonsentraatiosta. Yhtälössä (10) on A-jarosiitin ($A=NH_4$, Na, K) konsentraation eksponentilla γ likimäärin arvo 1. Aivan ilmeisesti reaktioon (3) sisältyy jokin sen nopeuteen oleellisesti vaikuttava vaihe, joka tapahtuu jarosiittikiteen pinnalla, jolloin jarosiittipinnan suurentaminen kasvattaa reaktion (3) nopeutta.

Suomalaisessa patenttihakemuksessa 760486 on osoitettu millä tavalla edellä käsiteltyä riippuvuutta voidaan käyttää hyväksi reaktion (3) ja sitä kautta myös kokonaisreaktion (1) nopeuttamiseksi lopullisena tavoitteena saavuttaa – toimimalla patenttihakemuksen vaatimusten osoittamalla tavalla – aikaisempaa edullisempi sinkkipasutteen liuotusmenetelmä.

Kaavoista (4)-(8) nähdään, että reaktion (2) - ja sitä kautta kokonaisreaktion (1) - nopeuden siihen osaan, joka riippuu ferriittien raekokojakautumasta - tarkemmin ilmaistuna suureista f_{io} ja S_{io} - ei voida suomalaisen patenttihakemuksen 760486 esittämällä menetel-mällä vaikuttaa.

Ferriittien raekokojakautumaan voidaan jossain määrin vaikuttaa käytettävissä olevan pasutusolosuhdealueen rajoissa tapahtuvalla pasutusolosuhteiden valinnalla. Pääasiallisesti näyttävät kuitenkin muuttujat f_{io} ja S_{io} olevan rikastekohtaisia eli rikasteiden koos-

tumuksen ja rakenteen määräämiä, johon pasutusolosuhteiden, lähinnä lämpötilan, valinnalla – niissä rajoissa kuin se pasutuskapasiteetin huomioon ottaen on mahdollista, ei voida kovin suurissa rajoissa vaikuttaa.

Taulukkoon l on koottu eräiden ferriittisten kiintoaineiden raekokojakautumat. Ferriitit on valmistettu pasuttamalla lämpötilavälillä $900-1000^{\circ}$ C hapettavissa olosuhteissa erilaisia sinkkirikasteita ja liuottamalla pasutteista selektiivisesti pois oksidit olosuhteissa (T = 80° C, pH = 1,5-2,0), joissa ferriitit jäävät liukenematta.

Taulukko 1. Eräiden ferriittisten kiintoaineiden raekokojakautumat.

i	<u>d</u> jum			fio		
	,	1	2	3	4	5
1	~ 5	0,570	0,419	0,187	0,038	0,211
2	5-10	0,035	0,056	0,215	0,217	0,185
3	10-20	0,035	0,063	0,083	0,070	0,238
4	20-37	0,063	0,088	0,208	0,313	0,246
5	37-74	0,114	0,109	0,147	0,129	0,082
6	74-149	0,153	0,148	0,128	0,170	0,031
7	149-	0,030	0,117	0,032	0,063	0,007

Taulukkoon 2 on koottu taulukon 1 ferriittien Sio-arvot.

Taulukko 2. Taulukon l ferriittien Sio-arvot.

i	$\frac{d}{\sqrt{m}} s_{io}/m^2 g^{-1}$					
	Jum	1	2	3	4	5
1	-5	7,7	5,7	0,58	2,0	0,46
2	5-10	3,5	2,5	0,44	1,1	0,30
3	10-20	2,7	1,6	0,38	0,76	0,24
4	20-37	1,9	0,88	0,33	0,55	0,19
5	37-74	1,3	0,70	0,28	0,40	0,15
6	74-149	0,91	0,37	0,24	0,28	
7	149-	0,57	0,21	0,19	0,19	0,12

Olemme selvittäneet reaktionopeusvakion $k(\bar{H}_2SO_4...7, T)$ riippuvuuden rikkihappokonsentraatiosta ja lämpötilasta, jolloin kaavan (8) avulla voidaan laskea ferriittien 1-5 liukenemisaste x ja raeluokkien liukenemisasteet x_i ajan funktioina liuoksen määrätyillä rikkihappokonsentraation ja lämpötilan arvoilla.

Taulukossa 3 on esitetty ferriittien 1-5 suureet x ja x_i muuttujan t funktiona. Liuoksen rikkihappokonsentraatiolla ja lämpötilalla on ollut arvot $\sqrt{H_2}SO_4$ = 40 g/l ja T = 95°C. Sarake $t_{xi=1,0}$ esittää kunkin raeluokan täydelliseen liukenemiseen vaadittavan ajan.

ಸ	25,0 h 1,0	25,0 h 1,0 1,0	1,0
tapauksessa	12,0 h 1,0 1,0	12,0 h 1,0 0,998 0,870	1,0
funktiona t	7,0 h 1,0 0,989 0,999	7,0 h 1,0 0,999 0,879 0,638	1,0
ajan fun]	4,0 h 1,0 1,0 0,977 0,543 0,983	4,0 h 1,0 0,970 0,640 0,416	966 0
-arvot 95°C	x ₁ /- 2,0 h 2,0 h 0,982 0,889 0,734 0,531 0,938	x, / - 2,0 h 2,0 h 0,950 0,719 0,373 0,227 0,747	0,955
۱ .	1,0 h 1,0 h 0,966 0,894 0,749 0,299 0,827	1,0 h 1,0 h 0,871 0,880 0,434 0,355 0,118 0,631	0,876
1-5 10 g/	t=0,5 h 0,985 0,711 0,458 0,341 0,245 0,158 0,717	t=0,5 h 0,913 0,574 0,190 0,104 0,060	0,736
Ferrittien \overline{H}_2 SO $_4$ $\overline{7}$ = 4	xi=1,0 b 0,66 1,5 2,7 3,8 5,6 9,0	7, xi=1,0 0,90 3,2 2,8 14,4 24,4 24,4	
Taulukko 3.	6,050 0,050 0,050 0,089	f, (k) 0,089 0,101 0,141	
Taul	f, (n) 0,570 0,035 0,114 0,153 0,030	f, (n) 0,419 0,063 0,088 0,148 0,117	
•	A 2 9 9 6 4 4 4 4 4 6 6 4 4 4 4 4 6 6 4 4 4 4	37-75 10-80 10-80 14-149 11-149 11-149	x [, 1, x]

	25,0 h	0000	0,999 ~1,0	1,0	25,0 h	1,0 1,0 0,999	~1,0 1,0
	12,0 h	1,0 1,0 0,998 0,987 0,961	•	966'0	12,0 h	1,0 0,999 0,963 0,820	0,982
	7,0 h	0,992 0,937 0,887 0,769	0,615	0,914	7,0 h	1,0 1,0 0,985 0,907 0,587	0,918
-/	4,0 h		0,398	0,703	4,0 h	1,0 0,995 0,932 0,815 0,675 0,375	0,900
×	2,0 h	െ ന ന യ ന ത ഗാ	0,216	0,426	x, / 2,0 h	0,988 0,800 0,651 0,516 0,297 0,297	0,533
	1,0 h	0,304 0,237 0,179 0,157 0,135	0,206	0,234	1,0 h	0,767 0,503 0,382 0,289 0,157 0,157	0,317
	t=0,5 h	0,161 0,124 0,093 0,081 0,069	0,007	0,123	t=0,5 h	0,473 0,280 0,206 0,153 0,081 0,081	0,173
t_x=1.0	h	8 21 14 18 18 18 18	97		txd=1,0	24.0 6.0 8.0 6.0 6.0 7.0 7.0 7.0 8.0 8.0 8.0 8.0 8.0 8.0 8.0 8.0 8.0 8	
$f_{\frac{1}{4}}(k)$	ı	0,270 0,310 0,300			£ ₁ (k)	0,059 0,340 0,110 0,491	
$f_{4}(n)$	ı	0,187 0,215 0,208 0,147 0,128	0,032		£ (n)	0,038 0,217 0,070 0,129 0,170 0,063	
ام	Ę	-5 10-70 20-37 37-74 74-149	+149 X=	Xx f.x, x 1=1	PIE	5-10 10-20 27-37 37-74 74-149	X=N f. x. 1=1 X=K f. x. 1=1

M

25.0 h		1,0	
12,0 h	1,0 0,974 0,912 0,827 0,731 0,625 0,501	0,959	
7,0 h	0,950 0,795 0,691 0,592 0,413 0,320	908,0	
4,0 h	0,739 0,552 0,459 0,314 0,254 0,193	0,579	
x ₁ / - 2,0 h	0,450 0,312 0,253 0,167 0,133 0,133	0,336	
1,0 h	0,247 0,166 0,132 0,086 0,068 0,051	0,180	
t=0,5 h	0,129 0,085 0,068 0,054 0,034 0,026	0,093	
txi=1,0	11222 x x x x x x x x x x x x x x x x x		
f ₁ (k)	0,333 0,292 0,375		
£ (n)	0,211 0,185 0,238 0,082 0,031 0,007		
2	5-10 10-20 20-37 37-74 74-149 +149 +149	x=x f ₁ ·x ₁ 1=1	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·

Tarkastelemalla taulukkoja 1-3 nähdään tutkimustemme tuloksina,että 1. Yleensä sinkkipasutteen ferriitit ovat hienojakoisia, jolloin pääosa kunkin ferriitin massasta sijoittuu raekokoluokkiin 1-4 (0-37 /um) eräissä jopa luokkiin 1-3 (0-20 /um).

- 2. Eri ferriittien samojen raeluokkien ominaispinta-alat S_{io} poik-keavat huomattavasti toisistaan so. ferriittien huokoisuus ja raemuoto poikkeavat huomattavasti toisistaan.
- 3. Ferriittien karkeampien raeluokkien (i=5-7 tai 4-7), joiden yhteinen massaosuus on yleensä välillä 0,2-0,4, liukeneminen vaatii selvästi pidemmän ajan kuin ferriittien hienojakoisemmalle pääosalle olisi välttämätöntä. Näin ferriittien karkeamman osan täydellinen liukeneminen edellyttää pitkää viivettä ja tämän toteuttamiseksi on varattava suhteellisen paljon reaktoritilavuutta, vaikka ferriitin hienojakoinen pääosa on jo liuennut reaktorijonon alkupäässä.

Keksinnön mukaan on nyt havaittu edulliseksi luokittaa neutraaliliuotuksesta ulos tuleva ferriittinen kiintoaine kahteen osaan, jolloin hienojakoinen - yleensä pääosa - ohjataan suoraan ferriittien käsittelyvaiheeseen ja karkeampi osa välikäsittelyvaiheen kautta takaisin prosessiin. Välikäsittelyvaihe voi olla esimerkiksi sopiva ferriittien hienonnusvaihe. Erityisen edullisesti välikäsittelyvaihe voi olla ferriittien käsittelyvaiheen eteen sijoitettu leijukerros- tai sekoitettu leijukerrosreaktorisysteemi, jonka kautta osittain tai kokonaan ferriittien käsittelyvaiheeseen syötettävä paluu- ja rikkihappoliuos ohjataan. Reaktorien sopivalla muotoilulla, sekoitus- ja liuoksen virtausnopeudella sekä lämpötilan säädöllä huolehditaan siitä, että hydrosyklonierotuksella lajitellut karkeat ferriitit pysyvät reaktorisysteemissä ja liukenevat siinä, kunnes ne tulevat kooltaan niin pieniksi, että liuosvirtaus kuljettaa ne edelleen ferriittien käsittelyvaiheeseen. lämpötila reaktorisysteemissä on välillä 70-100°C. Reaktoreihin kertyvä karkea inertti aines poistetaan reaktorisysteemistä hetkittäisillä liuosvirtauspulsseilla tai jollakin muulla sopivalla tavalla.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin viitaten oheisiin piirustuksiin, joissa on esitetty kolme tapaa, kuinka esillä olevaa keksintöä voidaan soveltaa sinkkipasutteen liuotussysteemiin.

Neutraaliliuotuksesta tuleva liete ohjataan hydrosykloniin. valla hydrosyklonin valinnalla voidaan huolehtia siitä, että ferriittisen kiintoaineen jako ylitteen mukana menevään hienojakoiseen ja alitteen mukana menevään karkeaan osaan voidaan asettaa mielivaltaiseen kohtaan. Ylite ohjataan sakeuttimeen, jonka ylite - raakaliuos - menee liuospuhdistukseen ja alite ferriittien käsittelyvaiheeseen. Hydrosyklonin alite ohjataan välikäsittelyvaiheeseen, jossa karkea ferriitti joko liuotetaan riittävän pieneen raekokoon tai jauhetaan riittävän hienojakoiseksi. Kuvan l esittämässä ratkaisutavassa ohjataan hydrosyklonin 3 alite leijukerrosreaktorisysteemiin 4. Sen kautta johdetaan osittain tai kokonaan ferriittien käsittelyvaiheeseen syötettävä paluu- ja rikkihappoliuos. Reaktorisysteemin 4 ylite - ja sen mukana riittävän pieniksi liuenneet ferriittirakeet - johdetaan ferriittien käsittelyvaiheeseen 2, jonne myös hydrosyklonin 3 erottama hienojakoinen - sakeuttimessa 5 laskeutettu - ferriittien pääosa ohjataan. Haluttaessa voidaan hydrosyklonin 3 alitteen mukana menevä karkea oksidifaasi liuottaa ennen reaktorisysteemiä 4 ja ohjata erotuksen jälkeen oksidivapaa kiintoaine vaiheeseen 4 ja liuos neutraaliliuotukseen. Kuvassa 2 on myllyn ulostulo ohjattu neutraaliliuotukseen ja ferriittien käsittelyvaiheeseen. Näihin vaiheisiin ohjattuja virtauksia voidaan vaihdella laajoissa rajoissa, jolloin äärimmäisissä tapauksissa myllyn 6 koko ulostulo johdetaan joko edelliseen tai jälkimmäiseen vaiheeseen. Kuvassa 3 myllyn 6 ulostulo johdetaan hydrosykloniin 3a, jonka ylite menee ferriitin käsittelyvaiheeseen 2 ja alite neutraaliliuotukseen 1; hydrosyklonin alitteesta on myös yhteys ferriittien käsittelyvaiheeseen 2, jonka kautta piiriin 1-3-6-3a mahdollisesti vähitellen kertyvä inertti karkeahko kiintoaine voidaan johtaa piiristä ulos. Myös voidaan osa prosessiin palautettavasta jarosiitista kierrättää myllyn kautta, jolloin jauhatusvaiheen läpi käynyt jarosiitti hienonee, sen pintaala kasvaa. Tällöin se vaiheeseen 2 syötettynä kohottaa reaktion (3) nopeutta suhteellisesti enemmän kuin hienontamaton jarosiitti.

Piirustuksissa merkinnöillä tarkoitetaan seuraavaa

- neutraaliliuotusvaihe
- 2 ferriittien käsittelyvaihe
- 3, 3a hydrosyklonit
- 4 leijukerrosreaktorisysteemi
- 5, 5a sakeuttimet
- 6 mylly

- P pasute
- H paluuhappo
- RL raakaliuos
- F ferriittinen kiintoaine
- J rautasakka (jarosiittisakka)
- R rikkihappo + ammonium-, natrium- tai kaliumsulfaatti
- PL käsittelyvaiheen paluuliuos
- J' ferriittien käsittelyvaiheeseen palautettu jarosiittisakkaosa
- J" neutraaliliuotusvaiheeseen syötettävä ja sen kautta ferriittien käsittelyvaiheeseen palaava jarosiittisakkaosa

Ennen sovellutusesimerkkejä viitataan taulukkoon 3. Siinä on rivillä $x=\sum_{i=1}^n f_i \cdot x_i$ esitetty ferriitin kokonaisliukenemisaste ja riiil

villä $x(i=l-k) = k f_1 \cdot x_i$ ferriitin liukenemisaste tapauksessa, i=l jolloin ferriittiin sisältyvät vain raeluokat i=l-k.

Ferriittien käsittelyvaihe koostuu sarjareaktorista, jolloin jokaisessa reaktorissa vallitsee stationääritila ja niissä reaktiot (2) ja (3) etenevät vakioilla nopeuksilla. Kun ferriitin syöttönopeus $\hat{\mathbf{m}}_{F}$ on määrätty, määrää kokonaisreaktio (1) freaktiot (2) ja (3)) ja liuotussysteemille asetetut ehdot täsmällisesti vaiheeseen 2 tulevan paluuhapposyötön y. $\hat{\mathbf{v}}_{H}$ ja liitteiden 1 ja 2 kaavioihin R:llä merkityt syötöt $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{H}_{2}\mathbf{SO}_{4})$ ja $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{A}_{2}\mathbf{SO}_{4})$. Ferriittisen kiintoaineen mukana kulkeutuu vaiheeseen 2 pieni määrä raakaliuosta ja neutraaliliuotuksen kautta kierrätetty jarosiitti $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{J}^{*})$; lisäksi syötetään vaiheeseen 2 suoraan määrätty määrä jarosiittia $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{J}^{*})$.

Vaiheen 2 vaatiman reaktorijonon pituuden määräävät reaktion (1) (reaktiot (2) ja (3)) nopeuteen vaikuttavat tekijät ja vaiheen täytettäväksi asetetut ehdot sekä vaiheessa 2 käytettävä reaktorijako eli reaktioaikajako t_1 , t_2 , ..., t_n (n reaktoria), jolloin t_i merkitsee vaiheen 2 reaktiosuspension viiveaikaa sarjareaktorin reaktorissa 1.

Esimerkki l

Liuotussysteemin kytkentä on esitetty kuvassa 1.

Sinkkipasutteen analyysi tässä tarkastettavien komponenttien osalta on esitetty alla. Lisäksi on esitetty sinkkikomponenttipitoisuudet ja sinkin jakautuminen pasutteen sinkkikomponenttien välillä.

	Pasutteen analyysi	Pasuttee: komponen	n sinkki- tit	Sinkin jakautuminen pasutteen sinkkikom-
	8	. %		ponenteissa %
Zn	56,6	ZnO	57,4	81,4
Fe	12,4	ZnSO _A	7,0	5,1
S	0,2	ZnFe ₂ O ₄	26,8	12,8
S _{SO4} Cu	1,4	ZnS	0,6	0,7
Cu	1,13			
Cđ	0,26			•

Neutraaliliuotuksesta hydrosykloniin 3 ohjautuvan ferriitin raekokojakautuma oli seuraava:

i	d/ _{/um}	f _{io}
1	- 5	0,066
2	5-10	0,133
3	10-20	0,135
4	20-37	0,256
5	37-74	0,201
6	74-149	0,156
7	149-	0,053

Hydrosyklonin 3 ylitteen ferriittisen kiintoaineen raekokojakautuma oli seuraava:

Seula-aukko	Seulan läpäisy
um	8
53	99,7
37	98,9
20	59,5
10	35,7
5	12,0

Hydrosyklonin alitteen kiinteäainepitoisuus oli 820 g/l ferriitin raekokojakautuma oli seuraava:

Seula-aukko	Seulan läpäisy
425	97 0
425	97,0
149	97,9
74	88,4
53	54,1
-	29,9
37	11,3
20	•
	2,3

Leijuliuotusreaktorissa oli suspension lämpötila n. 90°C. Reaktorin ylitteen mukana kulkeutuvan kiintoaineen keskimääräinen raekoko oli n. 20 /um ja kiintoaineen paino-osuus reaktoriin syötetystä ferriitistä oli n. 20%.

Leijuliuotusreaktiosta poistettiin inertti kiintoaine - lähinnä lyijysulfaattia - ja sen paino-osuus syötetystä ferriitistä oli n. 6%.

Vaiheeseen 2 kulkeutuvalla, leijuliuotusreaktorin 4 ylitteen ja sakeuttimen 5 alitteen, yhdistetyllä ferriitillä oli seuraava raekokojakautuma ja ominaispinta-ala.

i	d/ _/ um	fio	s _{io} /m ² /g
2 3 4 5	-5 5-10 10-20 20-37 37-	0,103 0,205 0,289 0,394 0,009	1,2 0,68 0,47 0,34 0,26

Ferriittien käsittelyvaihe koostui 13-osaisesta sarjareaktorista, joiden viiveet olivat, kaksi ensimmäistä 0,5 h, loput 1 h joten kokonaisviiveaika oli 12 h.

Kokeen tulokset on laskettu pasutesyöttöä $m_p = 1$ t/h kohti.

Edellä esitettyjä tunnuksia käyttäen olivat liuotusprosessin käyttäytymistä kuvaavat suureet seuraavat:

Paluuhapon rikkihappokonsentraatio
$$\sqrt{H_2}$$
SO₄₋ $7 = 185 \text{ g/l}$
Paluuhapon kokonaissyöttö $v_H = 4.52 \text{ m}^3/\text{h}$
Paluuhapon syöttö vaiheeseen 2 $v_H = 1.78 \text{ m}^3/\text{h}$
Jarosiitin syöttö vaiheeseen 2 $v_J = 500 \text{ kg/h}$

Vaiheessa 2 lämpötila oli 95°C ja konsentraatiot sen eri vaiheissa olivat:

Reaktori	ŧj	Σt	<u> </u>	/H ₂ so ₄ _7	[Naj]	/Na/	$\mathbf{n}_{\mathbf{Z}\mathbf{n}}$	n _{Fe}
J	h	ħ	···	g/1				
1 2	0,5	0,5	35,8 35,8	39,4 33,4	210	9,6	0,456	0,055
3	1,0	2,0	34,8	27,3	22O 236	9,2 8,4	0,522 0,609	0,175 0,227
5	1,0	3,0 4,0	32,6 30,1	25,3 24,8	252 267	7,6 6,9	0,674 0,728	0,335 0,437
6 7	1,0	5,0 6,0	27,6 25,2	25,1 25,5	281 294	6,2 5,6	0,774 0,814	0,532 0,618
8 9	1,0	7,0 8,0	23,1 21,2	26,2 26,8	306 316	5,1 4,6	0,849 0,879	0,694
10 11	1,0	9,0 10,0	19,4 17,8	27,6 27,6	325 333	4,2 3,8	0,905 0,926	0,821
12 13	1,0	11,0	16,2 14,9	28,4	340 346	3,5 3,2	0,945 0,959	0,922

Ferriittien f_i - ja S_i -arvot viimeisessä reaktorissa olivat, raeluokittain

Reaktori 13

Raeluokka	fi	s _i
	•	m^2/g
1	0	0
· 2	0	0
3	0,147	1,5
4	0,818	0,67
5	0.035	0.41

Prosessissa sinkin kokonaisliuotussaanto oli 98,8 %.

Kun prosessia suoritettiin ilman vaiheita 3 ja 4 olivat edellisistä poikkeavat prosessisuureet seuraavat:

$$\dot{V}_H$$
 = 4,44 m³/h
Y· \dot{V}_H = 1,64 m³/h

Reaktori	ti	Σt	ZFe7	$\sqrt{H_2}$ ∞ $\sqrt{7}$	NaJ7	Na7	n _{zn}	n _{Fe}
3	h	h		g/1			Zn	re
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	0,5 0,5 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0 1,0	0,5 1,0 2,0 3,0 4,0 5,0 6,0 7,0 8,0 9,0 10,0	25,8 30,4 33,1 32,5 30,7 28,5 26,3 24,3 22,2 20,4 18,8 17,3	69,4 50,0 34,0 27,8 25,4 24,7 24,5 24,6 25,0 25,2 25,5 25,8	182 187 198 211 226 240 252 264 276 286 295 303	9,9 9,7 9,2 8,5 7,2 6,6 6,0 5,5 5,0 4,6 4,2	0,206 0,322 0,440 0,515 0,573 0,620 0,661 0,698 0,732 0,762 0,762 0,790 0,813	0,001 0,041 0,111 0,196 0,287 0,373 0,455 0,530 0,601 0,663 0,720 0,772
13	1,0	12,0	15,9	26,1	310	3,8	0,835	0,819

Ferriittien f_i - ja S_i -arvot syötössä sekä viimeisinä reaktorissa olivat, raeluokittain

	Syc	ittö	Reaktori 13
Raeluokka	fio	s_{io}	f, s,
1		m ² /a	$\frac{1}{2}$
		m ⁻ /g	m ⁻ /g
1	0,066	1,2	0 0
2	0,133	0,68	0 0
3	0,135	0,47	0,018 1,7
4	0,256	0,34	0,173 0,71
5	0,201	0,26	0,274 0,42
6	0,156	0,18	0,356 0,25
7	0,053	0,12	0,179 0,14

Prosessissa sinkin kokonaisliuotussaanto oli 97,2 %.

Vaiheiden 3 ja 4 kytkeminen liuotusprosessiin kohotti sinkin kokonaisliuotussaantoa 1,6 prosenttiyksikköä.

Esimerkissä käytetyt merkinnät n_{Zn} ja n_{Fe} esittävät vastaavasti reaktion (2) ja kokonaisreaktion (1) etenemisen astetta.

Esimerkki 2

Liuotussysteemin kytkentänä oli kuvassa 2 esitetty vaihtoehto, jossa myllyn ulostulo kokonaisuudessaan ohjattiin vaiheeseen 2.

Sinkkipasutteen analyysi tässä tarkasteltavien komponenttien osalta on esitetty alla. Lisäksi on esitetty sinkkikomponenttipitoisuudet ja sinkin jakautuminen pasutteen sinkkikomponenttien välillä.

•	Pasutteen analyysi	Pasuttee komponen	n sinkki- tit	Sinkin jakautuminen pasutteen sinkkikom-nenteissa/%
Zn	58,3	ZnO	59,9	82,5
Fe	12,2	ZnSO ₄	6,6	4,5
S	0,2	ZnFe ₂ O ₄	26,3	12,3
s s so ₄ cu	1,3	zns	0,6	0,7
Cu 4	0,94			
Çđ	0,21			

Neutraaliliuotuksesta hydrosykloniin 3 ohjautuvan ferriittisen kiintoaineen raekokojakautuma oli seuraava:

i	d/ _/ um	fio
1	~5	0,038
2	5-10	0,217
3	10-20	0,070
4	20-37	0,313
5	37-74	0,129
6	74-149	0,170
7 .	149-	0,063

Hydrosyklonin 3 alitteen kiintoainepitoisuus oli 850 g/l ja raekokojakautuma

Seula-aukko	Seulan läpäisy
um	8
425	95,1
149	84,7
74	49,2
53	34,8
37	21,1
20	9,8

Myllystä 4 vaiheeseen 2 kulkeutuvan kiintoaineen raekokojakautuma oli 30 min jauhatusajan jälkeen seuraava:

Seula-aukko	Seulan läpäisy
/um	8
425	100
149	99,2
74 53	96,9
37	72,6
20	58,9 27,3

Hydrosyklonin 3 ylitteen kiintoaineen raekokojakautuma oli seuraava:

Seula-aukko	Seulan läpäisy
/um	8
53	100
37	99,9
20	50,9
10	39,9
5	5.9

Vaiheeseen 2 kulkeutuvalla, myllystä 4 sekä sakeuttimesta 5 yhdistetyllä, kiintoaineella oli seuraava raekokojakautuma ja ominaispinta-ala:

i	d/ _/ um	f	s_{io}/m^2g^{-1}
1	-5	0.160	
2	_	0,169	2,0
2	5-10	0,334	1,1
3	10-20	0,121	0,76
4	20-37	0,362	-
5	37-74	•	0,55
6		0,011	0,40
O	74-149	0,003	0,28

Ferriitin käsittelyvaihe koostui 4-osaisesta sarjareaktorista, joiden viiveajat olivat 1, 1, 2 ja 4 h eli kokonaisviiveaika 8 h.

Kokeen tulokset on laskettu pasutesyöttöä $\dot{m}_p = 1$ t/h kohti.

Edellä esitettyjä tunnuksia käyttäen olivat liuotusprosessin käyttäytymistä kuvaavat suureet seuraavat:

Paluuhapon	rikkihappokonsentraatio	\sqrt{H}_2 so ₄ _7 =	= 180 \(\sigma / 1
Paluuhapon	kokonaissyöttö	v = 2 4_/	4,80 m ³ /h
Paluuhapon	syöttö vaiheeseen 2		1,90 m ³ /h
Jarosiitin	J' syöttö vaiheeseen 2	4.4	285 kg/h
		-"J' -	203 Kg/II

Vaiheessa 2 lämpötila oli 95° C ja konsentraatiot sen eri reaktoreissa olivat:

reaktori j	tj	Σt,	<u>/Fe/</u> /	Fe7 [H2SO4] [Na] [Na]			:. ⁿ zn	n
J	h	h		g/1			Zn	$^{\eta}$ Fe
1	1	1	32,7	41,2	134	10,8	0,464	0,106
2	1	2	30,2	29,6	168	9,2	0,647	0,341
3	2	4	22,5	27,3	217	6,9	0,832	0,682
4	4	8	15,6	28,0	257	5,0	0,967	0,958

Ferriittien f_i- ja S_i-arvot reaktoreittain ja raeluokittain olivat

Reaktori j raeluokka	0		1	2		3	4
i		S _{io} f	s _i	f _i	Si	f, s,	f, s,
	- m	² /g -	m^2/g	entel language.	m^2/g	$\frac{1}{m^2/g}$	$\frac{1}{m^2/g}$
· 1	0,169 2	,0 0,06	8 3,3	0,019	5,7	0 0	_
2	0,334 1,	,1 0,30	0 1,4	0,254	1,6	0,125 2,7	
3	0,121 0,	,76 0,13	0,90	0,143	1,0	0,133 1,3	•
4	0,362 0,	55 0,47	4 0,62	0,558	0,67	0,701 0,80	0,036 3,5
5	0,011 0,	40 0,01	6 0,44	0,020	0,46		0,866 1,3
6	0,003 0,	28 0,00				0,030 0,52	0,066 0,68
	.,	0,00	5 0,30	0,006	0,31	0,101 0,34	0,032 0,40

Prosessissa sinkin kokonaisliuotussaanto oli 99,0 %.

Kun prosessi suoritettiin ilman vaiheita 3 ja 4 olivat edellisistä poikkeavat prosessisuureet seuraavat:

$$\dot{V}_{H} = 4.74 \text{ m}^{3}/\text{h}$$

$$y'\dot{V}_{H} = 1.85 \text{ m}^{3}/\text{h}$$

Reaktori j	t _j	$\frac{\Sigma t_j}{h}$		H ₂ S	0 <u>7</u> 1/1	/NaJ7	/Na/	η _{Zn}		$\eta_{ extbf{Fe}}$	
n	1	1	31,4	45,8		120	10,6	0,363		0,064	
2 .	1	2	31,1	32,3		145	9,4	0,522		0,231	
3	2	4	24,4	28,5		191	7,2	0,701		0,546	
4	4	8	16,9	27,3		237	5,0	0,866		0,860	
Reaktori j raeluokka i		f _{io}	S _{io}	f _i	$\frac{s_1}{m^2/g}$	<u>f</u> i	s _i m ² /g	f ₁	S _i m ² /g	<u>f</u> 1	S ₁ m ² /g
1	f	0,038	2,0	0,010	3,6	0,001	. 7,7	0	m /9	0	m/g O
2	ı	0,217	1,1	0,146	1,4	0,097	1,8		7 3,2	0	0
3	•	0,070	0,76	0,062	0,92	0,053	1,1		4 1,4	0,003	
4	•	0,313	0,55	0,327	0,63	0,325	0,69		5 O,83		
5	(0,129	0,40	0,151	0,44	0,165	0,47		2 0,53		
6	(0,170	0,28	0,217	0,30	0,253	0,32		6 0,35	_	
7	(0,063	0,19	0,087	0,19	0,106	0,20		6 0,21	•	

Prosessissa sinkin kokonaisliuotussaanto oli 97,7 %.

Vaiheiden 3 ja 4 kytkeminen liuotusprosessiin kohotti sinkin kokonaisliuotussaantoa 1,3 prosenttiyksikköä.

Esimerkissä käytetyt merkinnät η_{Zn} ja η_{Fe} esittävät vastaavasti reaktion (2) ja kokonaisreaktion (1) etenemisen astetta.

Patenttivaatimukset

- 1. Hydrometallurginen prosessi sinkin, kuparin ja kadmiumin talteenottamiseksi niiden ferriiteistä siten, että ferriittejä käsitellään atmosfäärisissä olosuhteissa rikkihappopitoisessa liuoksessa kalium-, natrium- tai ammoniumionien läsnäollessa 80-105°C:ssa ferriittien sisältämän raudan saostamiseksi jarosiittina, ainakin osa jarosiittipitoisesta kiintoaineesta erotetaan liuoksesta ennen liuoksen palauttamista neutraaliliuotusvaiheeseen (1), josta otetaan talteen sinkkiä, kuparia ja kadmiumia sisältävä liuos (RL) ja johon myös syötetään happoa (H) sekä pasutetta (P), ja neutraaliliuotusvaiheesta (1) saatu kiintoaine (F) johdetaan mainittuun ferriittiseen käsittelyvaiheeseen (2), t u n n e t t u siitä, että neutraaliliuotusvaiheesta (1) saatu kiintoaine luokitetaan (3), jolloin hienompi jae syötetään ferriittien käsittelyvaiheeseen (2) ja karkeampi jae hienonnetaan hiertämällä, liuentamalla ja/tai jauhamalla sekä palautetaan prosessiin.
- 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että korkeintaan 50 % ja edullisesti 30-40 % neutraaliliuotusvaiheesta (1) saadusta ferriittisestä kiintoaineesta erotetaan ja hienonnetaan (4 tai 6) ainakin hienomman jakeen raekokojakautumaan.
- 3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karkeampi jae hienonnetaan mahdollisesti sekoitetussa leijukerrosreaktorissa (4) rikkihappopitoisen liuoksen avulla.
- 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jauhamalla (6) hienonnettu jae palautetaan neutraali-liuotusvaiheeseen (1).
- 5. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hienonnettu (4) jae johdetaan ferriittien käsittely-vaiheeseen (2).
- 6. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jauhamalla (6) hienonnettu jae suspentoidaan paluuhappoon, luokitetaan (3a) ja ylite johdetaan ferriittien käsittelyvaiheeseen (2) kun taas alite palautetaan neutraaliliuotusvaiheeseen (1).
- 7. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että neutraaliliuotuksesta (1) saadun kiintoaineen

luokitus'(3) suoritetaan siten, että erotuskohta on alueella 10-70 um, edullisesti 20-40 um.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 4-7 mukainen menetelmä, t u n n e t - t u siitä, että osa liuoksesta erotetusta jarosiittipitoisesta sakasta (J") jauhetaan (6) yhdessä mainitun karkeamman jakeen kanssa.

Patentkrav

- 1. Hydrometallurgisk process för återvinning av zink, koppar och kadmium ur deras ferriter sålunda, att ferriterna behandlas under atmosfäriska förhållanden i en svavelsyrahaltig lösning i närvaro av kalium-, natrium- eller ammoniumjoner vid 80-105° C för utfällning av ferriternas järninnehåll som jarosit; åtminstone en del av det jarosithaltiga fasta materialet separeras från lösningen innan lösningen återföres till neutrallösningssteget (1), från vilken en lösning (RL) innehållande zink, koppar och kadmium återvinnes och vartill även syra (H) samt rostgods (P) matas, och det fasta materialet (F) från neutrallösningssteget (1) ledes till nämnda behandlingssteg (2) för ferriterna, känne teckn a d av att det fasta materialet från neutrallösningssteget (1) klassificeras (3), varvid den finare fraktionen matas till behandlingssteget (2) för ferriterna och den grovare fraktionen finfördelas genom rivning, upplösning och/eller malning samt återföres till processen.
- 2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat av att högst 50% och fördelaktigen 30-40% av det ferritiska fasta materialet från neutrallösningssteget (1) separeras och finfördelas (4 eller 6) åtminstone till den finare fraktionens partikelstorleksfördelning.
- 3. Förfarande enligt patentkravet l eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att den grovare fraktionen finfördelas i en eventuellt med blandning försedd virvelbäddsreaktor (4) medelst en svavelsyrahaltig lösning.
- 4. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, känne teckn a t av att den genom malning (6) finfördelade fraktionen återföres till neutrallösningssteget (1).

- 5. Förfande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av att den finfördelade (4) fraktionen matas till behandlingssteget (2) för ferriterna.
- 6. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att den genom malning (6) finfördelade fraktionen suspenderas i retursyran, klassificeras (3a) och överloppet ledes till behandlingssteget (2) för ferriterna medan underloppet returneras till neutrallösningssteget (1).
- 7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, känne tecknat av att klassificeringen (3) av det fasta materialet från neutrallösningssteget (1) utföres så, att separationspunkten ligger inom 10 och 70 mikrometer, lämpligen 20 till 40 mikrometer.
- 8. Förfarande enligt något av patentkraven 4-7, k ä n n e t e c k n a t av att en del av den jarosithaltiga fällningen (J") separerad från lösningen males (6) tillsammans med nämnda grövre fraktion.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

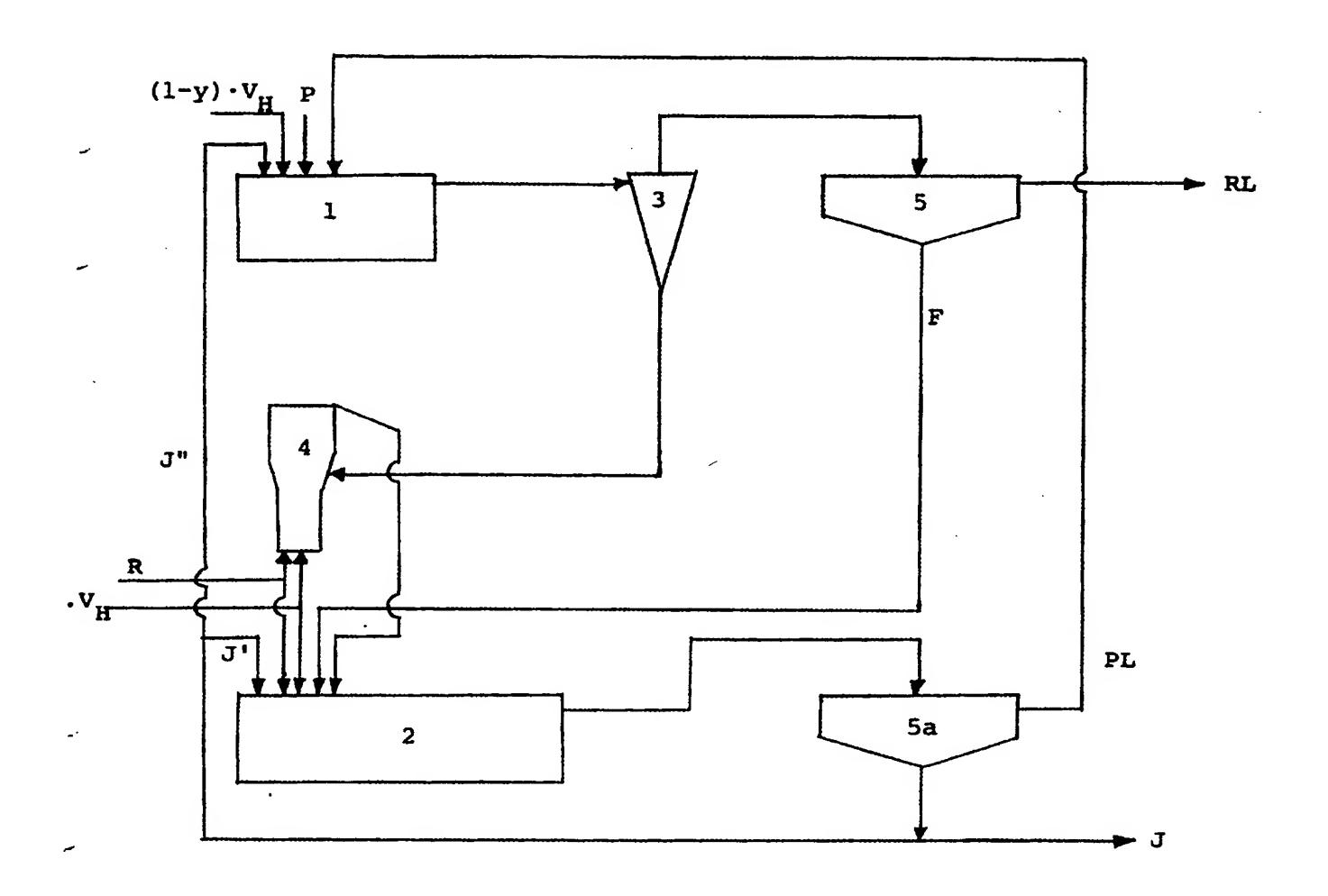
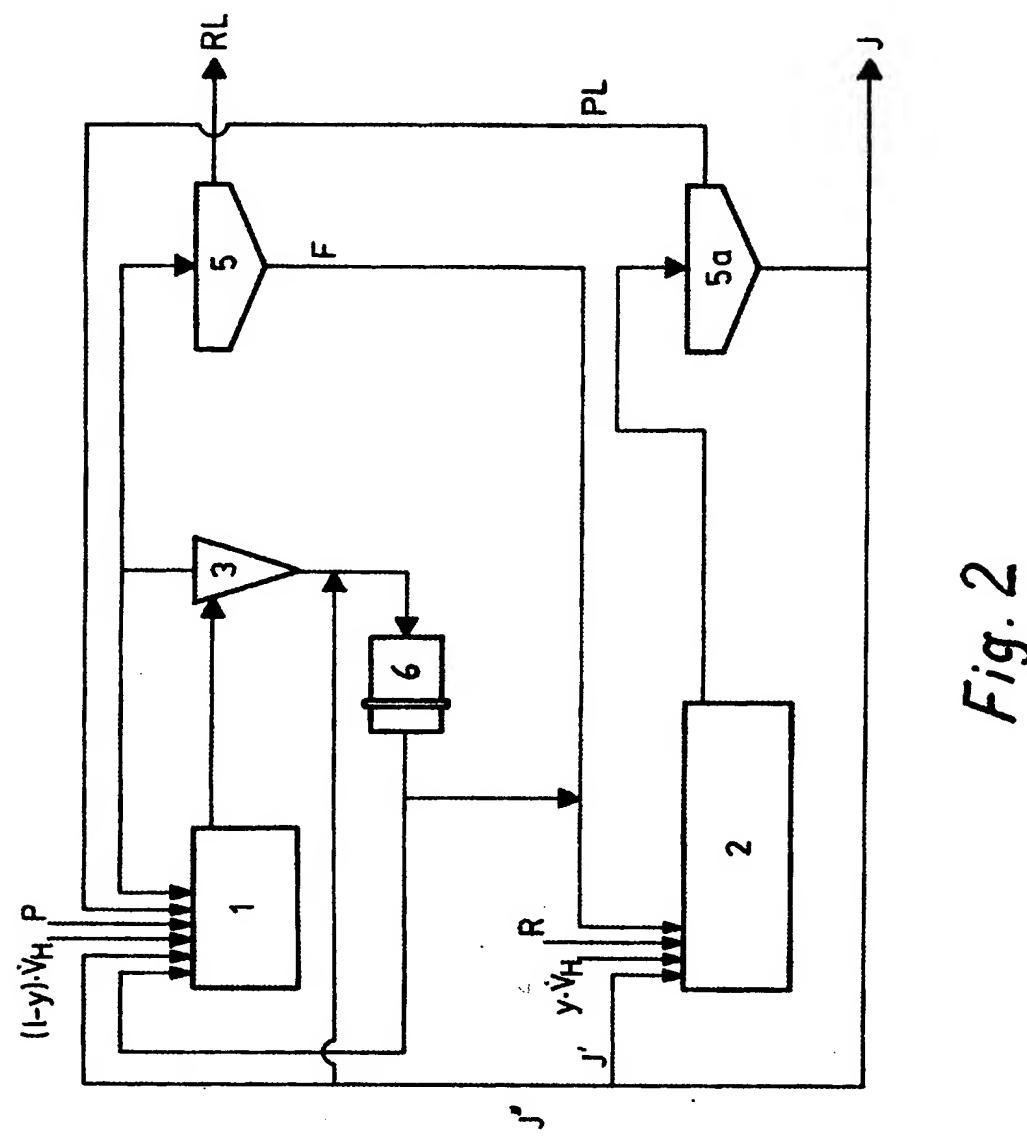
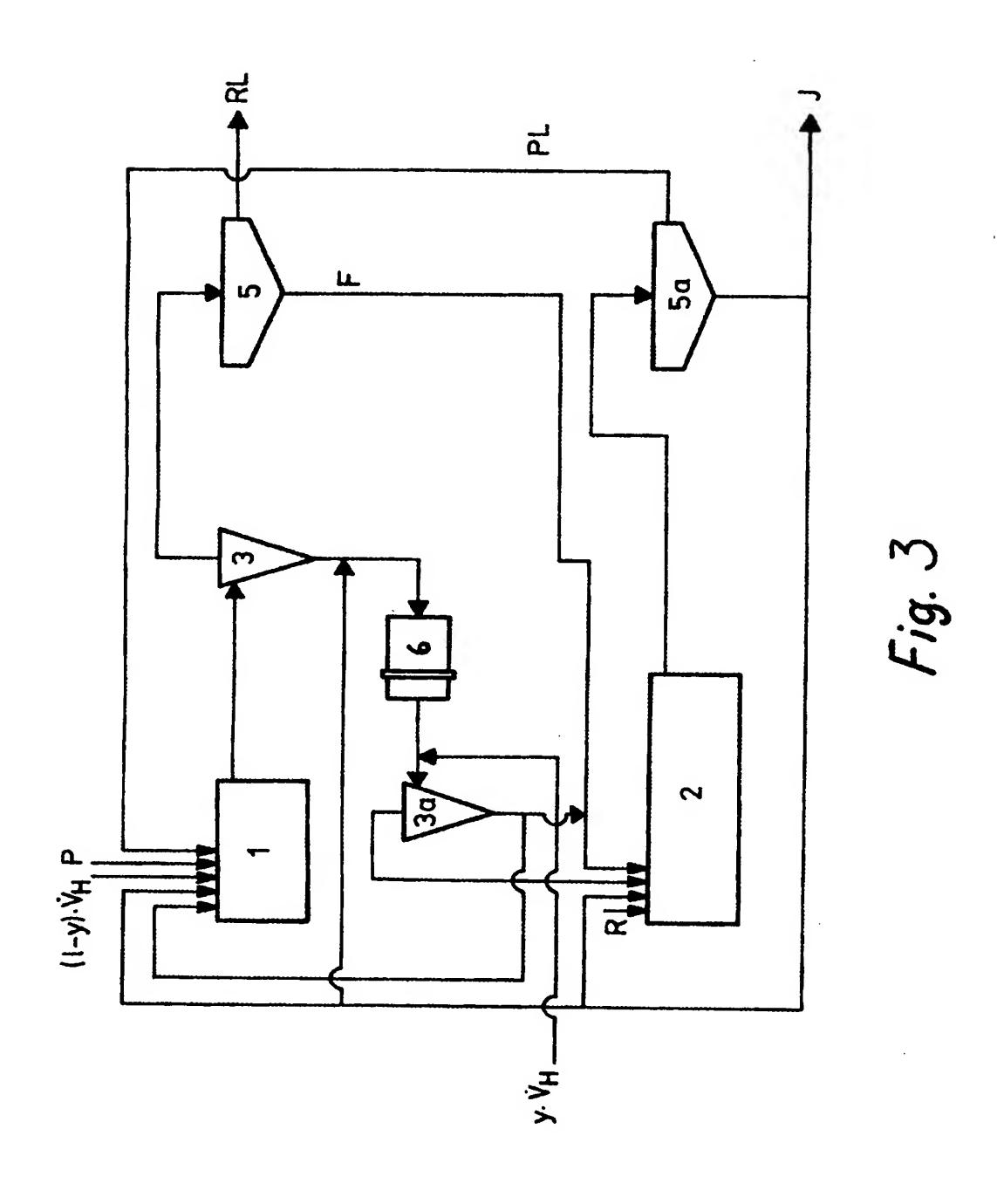


Fig 1





This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
FADED TEXT OR DRAWING
BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
OTHER:

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.